

314593

PATENTE DE INVENCION

B. 1137

24 JUN 1951



Memoria Descriptiva
sobre

"PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE SULFATO DE
ALUMINIO CRISTALIZADO".

Solicitante: PECHINEY, Compagnie de Produits Chimiques et
Electrométallurgiques, entidad francesa, re-
sidente en: 23 rue Balzac, PARIS 8^e, Francia.

=====

La presente invención se refiere a la pre-
paración por cristalización de sulfato neutro de -
aluminio hidratado, con bajo contenido en agua y de
pureza elevada, a partir de soluciones impuras de
5. sulfato de aluminio en ácido sulfúrico diluido.



Este procedimiento halla una aplicación práctica industrial cuando las soluciones de sulfato se preparan por ataque al ácido sulfúrico de materias aluminosas de las que quiere extraerse el aluminio, tales como las arcillas, los esquistos u otros minerales naturales o subproductos de tratamiento industrial. Después del ataque y separación de los productos insolubles, se obtienen soluciones acuosas, ricas en alúmina y en ácido sulfúrico, que están impregnadas de diversas sales solubles: hierro y metales alcalinos en particular.

El método objeto del invento consiste en hacer cristalizar a partir de estas soluciones, ya directamente, ya después de modificación de sus composiciones, la sal $Al_2(SO_4)_3 \cdot x H_2O$ en la que "x" está comprendida entre 4 y 8.

Se han hecho muchos estudios y se han depositado numerosas patentes sobre la obtención de cristales de sulfato de aluminio por ataque de los compuestos aluminosos. Estos procedimientos comprenden, después del ataque por ácido a diversas concentraciones, y después separación de los insolubles, una cristalización por enfriamiento. Dan como resultado, ya sea la formación de sulfato muy ácido, poco hidratado, pero muy impuro, del tipo $Al_2O(SO_4)_3 \cdot 3 H_2SO_4 \cdot 7 H_2O$ (EE.UU. 2.476.979), ya sulfatos ácidos fuertemente hidratados del tipo $Al_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 12 H_2O$ (PF. 1.335.816), ya sulfatos neutros, muy fuertemente hidratados, del tipo $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16-18 H_2O$ (PF 1.330.963 y 1.330.983).



- Las sales muy ácidas, cargadas de impurezas, han de someterse a una serie de tratamientos de purificación para eliminar las impurezas y el exceso de ácido. Todos estos tratamientos llevan consigo grandes pérdidas de ácido y necesitan un equipo costoso. Las sales ácidas o neutras que contengan mucha agua de cristalización, no pueden transformarse en sulfato neutro anhidro de manera simple y económica: en todos los casos, las sales fuertemente hidratadas se disuelven en su agua de cristalización cuando se calientan, lo cual exige un equipo mucho más complicado y una duración de secado mucho más larga que cuando se trata de sulfato de aluminio de bajo contenido en agua que conserva su estado dividido durante toda la deshidratación. Además, hay que consumir una energía térmica tanto más considerable cuanto mayor sea la cantidad de agua ligada al sulfato.
- 5.
- 10.
- 15.

En efecto, de un modo general, los sulfatos de aluminio hidratados no presentan salida importante en el mercado bajo esta forma y casi siempre es preciso transformarlos en sulfatos anhidros. Esta operación es evidentemente indispensable si se desea utilizar esta sal para la preparación de la alúmina por disociación térmica del sulfato.

20.

El procedimiento objeto de la presente invención permite hacer cristalizar directamente una sal neutra poco hidratada.

25.

Los diagramas ternarios de los tres constituyentes, sulfato de aluminio, ácido sulfúrico y agua a diversas temperaturas, son extraordinariamente mal

30.

314593

24 JUN 1955

- conocidos como consecuencia de las considerables dificultades que su estudio presenta. Los equilibrios son difíciles de conseguir, ya que los sulfatos quedan muy fácilmente en sobresaturación, y las sales
5. ácidas o neutras que pueden cristalizar son muy numerosas, difiriendo unas de otras por su composición química y su aspecto físico. Muchas poseen texturas fibrosas o pastosas, que no permiten aislarlas en estado puro para determinar su composición.
10. La solicitante ha estudiado, en un campo de temperaturas comprendidas entre 60 y 160°, los diagramas ternarios sulfato de aluminio -ácido sulfúrico-agua, para establecer los campos de estabilidad de diferentes tipos de sulfatos de aluminio cristalizados, neutros o ácidos, más o menos hidratados.
15. En el curso de estas investigaciones, ha descubierto que existía un campo de concentración bastante limitado, correspondiente a la precipitación entre 105 y 140°C., de sulfato neutro de aluminio poco hidratado: $Al_2(SO_4)_3 \cdot x H_2O$, estando comprendido "x" entre 4 y 8. Este campo de concentración puede trasladarse gráficamente a un esquema triangular cuyos vértices representan SO_3 , Al_2O_3 y H_2O respectivamente (véase la figura 1).
20. El campo se sitúa en el interior de un cuadrilátero A B C D, cuyos vértices poseen las coordenadas siguientes:
25. A : $SO_3 = 52,5 \%$; $Al_2O_3 = 1,5 \%$; $H_2O = 46 \%$
B : $SO_3 = 40,4 \%$; $Al_2O_3 = 1,2 \%$; $H_2O = 58,4 \%$
30. C : $SO_3 = 49,5 \%$; $Al_2O_3 = 21 \%$; $H_2O = 29,5 \%$



D : SO₃ = 58 % ; Al₂O₃ = 24,6 % ; H₂O = 17,4 %

Cuando la composición de la solución o suspensión de sulfato corresponde a un punto situado en el interior de este cuadrilátero, y se mantiene la

5. temperatura de esta solución o suspensión entre 105 y 140°, se precipita sulfato de aluminio con poco contenido de agua, fácil de filtrar y de lavar. La composición de la sal cristalizada se ha representado en la

10. gráfica por un punto del segmento de recta C D, en tanto que la composición del licor madre se acerca progresivamente a la recta A B de la gráfica.

Es posible, por otra parte determinar un campo de concentración más restringido contenido en el interior del que se ha definido anteriormente. Se

15. ha representado en la gráfica por un cuadrilátero de vértices α β γ δ correspondientes a las composiciones siguientes:

α : SO₃ = 51,3 % ; Al₂O₃ = 2,4 % ; H₂O = 46,3 %

β : SO₃ = 42,5 % ; Al₂O₃ = 1,8 % ; H₂O = 55,7 %

20. γ : SO₃ = 53,3 % ; Al₂O₃ = 22,7 % ; H₂O = 24 %

δ : SO₃ = 54,4 % ; Al₂O₃ = 23,1 % ; H₂O = 22,5 %

Cuando la composición de la solución o suspensión de sulfato de aluminio corresponde a un punto situado en el interior de este campo, y se hace cris-

25. talizar la solución a una temperatura comprendida entre 113 y 135°, se obtiene un sulfato Al₂ (SO₄)₃ 5,5-6 H₂O perfectamente definido, que presenta las siguientes características:

- densidad 2,27

30. - diagrama de rayos X por espectro DEBYE SCHERRER:

| d | o A | I | | Clasificación de las rayas por ór- den de las inten- sidades relativas |
|-----|--------|-----------|-----------|---|
| | | m = medio | d = débil | |
| 5. | 9,77 | m | | 8 |
| | 7,25 | d | | 12 |
| | 6,58 | muy | F | 2 |
| | 6,35 | m | F | 6 |
| | 5,87 | d | | 11 |
| 10. | 4,89 | muy | F | 3 |
| | 4,66 | | F | 4 |
| | 4,625 | | F | 5 |
| | 3,99 | m | | 7 |
| | 3,255 | sumamente | F | 1 |
| 15. | 2,95 | d | | 10 |
| | 2,45 | d | | 9 |

La figura 2 reproduce un diagrama obtenido en el curso de un análisis térmico ponderal, en el que la temperatura aumenta linealmente en función del tiempo. La pérdida de peso es prácticamente nula hasta 205°C.; hacia los 260°C., se observa en el diagrama un ligero gancho que corresponde sensiblemente a la composición $Al_2(SO_4)_3 \cdot 4 H_2O$; después se produce regularmente la deshidratación y la misma es prácticamente completa hacia los 400-405°C. El sulfato conserva su estado sólido durante todo el curso de esta deshidratación.

Este sulfato constituye, pues, un producto químico bien definido, que hasta ahora no se había



descrito en la literatura. No se conocía más que un tipo de sulfato $Al_2 (SO_4)_3 \cdot 6 H_2O$, muy poco estable y que empieza a deshidratarse a partir de 104° .

5. Cuando la composición de la solución o suspensión es intermedia entre la que queda definida por los cuadriláteros A B C D y $\alpha \beta \gamma \delta$, se obtiene una mezcla de sulfato $Al_2 (SO_4)_3 \cdot 5,5-6 H_2O$ con sulfatos un poco más o un poco menos hidratados.

10. Las soluciones que poseen la composición indicada quedan fácilmente en sobresaturación, incluso a concentraciones muy superiores a las que corresponden al equilibrio. Es, pues preferible, para apresurar la cristalización de sulfato pretendido, introducir en la solución gérmenes cristalinos procedentes de una preparación anterior, y agitar la suspensión. La separación de las aguas madres por filtración o aireación se hace fácil y completamente y no es necesario por lo general lavar los cristales. Se puede, sin embargo, proceder a un lavado rápido con agua fría, si se quiere eliminar
15. los últimos vestigios de aguas madres.
- 20.

- Los cristales obtenidos pueden utilizarse tal y como se presentan para diversos empleos industriales conocidos del sulfato de aluminio. Ofrecen la ventaja de no contener impurezas insolubles, y su
25. transporte es menos oneroso que el de los sulfatos más hidratados como $Al_2 (SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$. Se puede igualmente transformarlos en sulfato anhidro por calentamiento hacia los 400° . Como no se disuelven en su agua de cristalización en el curso del caldeo se puede proceder
30. al secado en una corriente de gas caliente.



La preparación de los sulfatos de bajo grado de hidratación, conforme al invento, puede hacerse a partir de diversas materias primas:

- a) se puede utilizar un sulfato de aluminio neutro o ácido, de cualquier grado de hidratación, y ponerlo en solución o en suspensión en una mezcla de ácido sulfúrico y de agua, cuyas cantidades y proporciones se calculan de manera que la composición global del conjunto quede representada en el diagrama por un punto situado dentro del campo A B C D o $\alpha \beta \gamma \delta$ anteriormente definido. Basta entonces con mantener esta solución a temperatura conveniente, entre 105 y 140°, y de sembrarla de cristales procedentes de una operación anterior, para hacer cristalizar el sulfato perseguido;
- b) se puede preparar la solución de sulfato por ataque sulfúrico de compuestos aluminosos, tales como arcillas o esquistos de hulla, por ejemplo. Después del ataque y de la separación de los insolubles por filtración o centrifugado, se obtiene una solución de sulfato de aluminio en el ácido sulfúrico diluido. La composición de este licor depende de las proporciones de reactivos y de las condiciones de ataque. Si la solución posee una composición que quede dentro del campo precedentemente definido, se puede proceder directamente a la cristalización después de la adición de un provocador. De lo contrario, se corrige la composición del baño, bien sea por evaporación de agua, bien por adición de uno o varios constituyentes para situarlo en los límites indicados.

24 JUN 1966



314593

Las aguas madres separadas de los cristales

- contienen ácido sulfúrico más o menos concentrado, sulfato de aluminio y cierto número de impurezas: hierro, sodio, potasio, calcio, etc... Estos licores
5. unidos a las aguas de lavado de los cristales pueden utilizarse nuevamente para un nuevo ataque de los productos aluminosos, después de haber sido enriquecidos en ácido por adición de la cantidad calculada de ácido sulfúrico concentrado.
10. Los procedimientos de eliminación de las impurezas dependen esencialmente de la naturaleza del compuesto aluminoso tratado y de su contenido de productos solubles distintos del aluminio. En el caso, particularmente importante, en que se utilizan esquistos
15. de hulla como materia prima, el problema de la depuración se simplifica porque la mayor parte de las impurezas se elimina con los compuestos insolubles en el ácido sulfúrico y no se acumula en la solución, pese a repetidos reciclados. Algunos de estos compuestos,
20. en particular el hierro, pueden recuperarse por lavado de los barros residuales.
- El sulfato de aluminio anhidro, obtenido por secado de los cristales, es transformable en alúmina por disociación térmica, según procedimientos conocidos en sí mismos, que comprenden también la recuperación del ácido sulfúrico en estado de sulfato de
25. aluminio.
- El ejemplo siguiente se refiere a la preparación de sulfato de aluminio neutro, a partir de
30. esquistos hulleros. Se trata aquí el problema indus-



314593

trial real que comprende el conjunto de las operaciones de ataque, de eliminación de los residuos y de recuperación de los reactivos, para la preparación del sulfato de aluminio poco hidratado, objeto del

5. presente invento.

No obstante, este ejemplo no es limitativo y los cristales de este sulfato pueden prepararse a partir de soluciones obtenidas en otras condiciones.

EJEMPLO -

10. La figura 3 representa el esquema de las operaciones cíclicas que concurren para la obtención del sulfato de aluminio a partir de esquistos hulle-
ros. El esquisto (1) que sirve de materia prima forma parte de los estériles rechazados en el curso de la extracción del carbón en una cuenca hullera del Norte de Francia:

| | | | |
|---|---------------|-------|--------|
| su proporción de aluminio, contada como Al_2O_3 | es de | ... | 20,5 % |
| " " " hierro | " " Fe_2O_3 | " ... | 6,3 % |
| " " " silicio | " " SiO_2 | " ... | 55 % |
| " " " sodio | " " Na_2O | " ... | 1 % |
| " " " potasio | " " K_2O | " ... | 4 % |
| " " metales alcalino-térreos | " CaO | " ... | 1 % |

Contiene, además de 4 a 5% de carbono, y trazas de otros muchos metales. Se utiliza este esquisto (1) en estado crudo después de una trituración que lo reduce a granos de 0,1 a 1 mm. de diámetro. Se hace el ataque (7) con una solución sulfúrica procedente del reciclado de una operación precedente a la cual se añade cierta cantidad de ácido sulfúrico para compensar las pérdidas y el ácido transformado en sulfato (13) y (16).

30.

314593



5. A 365 kg. de esquisto (1) triturado que contiene 75 kg. de alúmina Al_2O_3 y 23 kg. de óxido de hierro calculado como Fe_2O_3 , se le añaden 1.500 litros de ácido reciclado que contiene 50 g/litro de Al_2O_3 , 16 g/litro de FeO y 770 g/litro de SO_4H_2 no salificado. A esta suspensión se le añaden 74 litros de ácido sulfúrico (2) con 93% de H_2SO_4 , o sean 136 kg.

10. Se efectúa el ataque (7) a la temperatura de ebullición de la mezcla ácida que es de 146° al principio de la operación desciende progresivamente a 141° a medida que tiene lugar la salificación del ácido. El ataque (7) dura aproximadamente 3 horas, después de las cuales se filtra (8) la suspensión. Se obtienen 1.250 litros de una fase líquida clara, y una fase sólida impregnada por líquido residual de ataque que se presenta en forma de barro. Este barro contiene toda la sílice contenida en el esquisto y la mayor parte del hierro que se halla casi únicamente en estado ferroso, como consecuencia, probablemente, de una reducción en el curso del ataque. Contiene también cierta cantidad de sulfato de aluminio disuelto en el líquido de impregnación. Este barro se somete a un lavado (9) con agua (5) a contracorriente, y después se filtra. La parte sólida (6), formada principalmente de sílice, se rechaza, y la fase líquida, que contiene sulfato de aluminio correspondiente a 29 kg. de Al_2O_3 y 34 kg. de FeO bajo la forma de sulfato ferroso, se envía a un evaporador (14).

15.

20.

25.

30. Los 1.250 litros de filtrado obtenidos después del ataque contienen sulfato de aluminio correspondiente a 112, 5 kg. de Al_2O_3 y sulfato ferroso co-



- respondiente a 11, 3 kg. de FeO. La densidad de la solución es de 1,64. Su proporción de H_2SO_4 libre de 675 gramos por litro, y su proporción de alúmina (Al_2O_3) de 90 gramos por litro. La composición ponderal de la mezcla corresponde a SO_3 : 46,5 %; Al_2O_3 : 5,5 % H_2O : 48 %. El punto representativo se encuentra, pues en el interior del cuadrilátero $\alpha \beta \gamma \delta$.
5. Se mantiene esta solución en 133° (en 10), y después se siembra (3) con 30 kg. de sulfato $Al_2(SO_4)_3$ 5,5-6 H_2O (13)
10. obtenidos en el curso de una operación precedente. Se agita la mezcla durante 5 a 10 horas para asegurar el equilibrio del sistema, y después se separan los cristales por filtración (11). Se lavan los cristales a contracorriente (12) con 250 litros de una solución diluida de ácido sulfúrico (4) que se añade al filtrado. La mezcla
15. filtrado-agua de lavado representa 1.250 litros y contiene 47 kg. de alúmina Al_2O_3 , 10,8 kg. de FeO bajo la forma de $FeSO_4$ y 960 kg. de ácido sulfúrico H_2SO_4 .
20. Se envía esta solución al evaporador (14) que contiene ya las aguas de lavado de los barros, y se concentra por evaporación a 141° hasta la reducción del volumen líquido a 1.500 litros. Por enfriamiento, se observa la precipitación de 110 kg. de sulfato ferroso correspondientes a 28,5 kg. de FeO que se recuperan por filtración (15). El filtrado, que contiene 75
25. kg. de Al_2O_3 bajo la forma de sulfato, 24,3 kg. de FeO bajo la forma de sulfato ferroso y 1.160 kg. de ácido sulfúrico libre, se reenvía al circuito para un nuevo ataque.
30. Los cristales de sulfato de aluminio (13), reco-

314593



gidos en filtro y lavados en el curso de las operaciones precedentes, pesan 318 kg. y contienen el equivalente de 72 kg. de alúmina Al_2O_3 y un poco de sulfato ferroso (16) correspondiente a 0,45 kg. de FeO .

5. Como puede verse, un 78% de la alúmina contenida en el esquisto (1) se ha transformado en sulfato neutro (13) de un débil grado de hidratación, no conteniendo más que una muy pequeña cantidad de hierro. Por otra parte, es posible eliminar este hierro de modo prácticamente completo por una nueva cristalización (16) de sulfato de aluminio, en las condiciones de temperatura y de concentración en sulfato ácido y agua que se indican más arriba, características del presente invento.

15. NOTA

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Francia con fecha y número siguientes: 26 de junio de 1964, n.º P.V. 979.823, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: "Procedimiento de obtención de sulfato de aluminio cristalizado"; caracterizándose por lo siguiente:
- 20.
- 25.
- 30.

314593



1ª.- Procedimiento de obtención de sulfato

de aluminio cristalizado, de fórmula $Al_2 (SO_4)_3 \cdot x H_2O$, estando "x" comprendido entre 4 y 8, caracterizado porque se hace cristalizar entre 105 y 140°C.,

- 5. una solución de sulfato de aluminio en ácido sulfúrico diluido; quedando la composición de dicha solución, en un diagrama triangular cuyos vértices representan SO_3 , Al_2O_3 , y H_2O respectivamente, representada por un punto situado en el interior de un cuadrilátero cuyos vértices A B C D corresponden a las composiciones siguientes:

A : $SO_3 = 52,5 \%$; $Al_2O_3 = 1,5 \%$; $H_2O = 46 \%$

B : $SO_3 = 40,4 \%$; $Al_2O_3 = 1,2 \%$; $H_2O = 58,4 \%$

C : $SO_3 = 49,5 \%$; $Al_2O_3 = 21 \%$; $H_2O = 29,5 \%$

- 15. D : $SO_3 = 58 \%$; $Al_2O_3 = 24,6 \%$; $H_2O = 17,4 \%$

2ª.- Procedimiento de obtención de sulfato

de aluminio cristalizado, de fórmula $Al_2 (SO_4)_3 \cdot x H_2O$, estando "x" comprendida entre 4 y 8, caracterizado porque se hace cristalizar entre 113 y 135°C., una

- 20. solución de sulfato de aluminio en ácido sulfúrico diluido; quedando representada la composición de dicha solución en el diagrama precedente, por un punto situado en el interior de un cuadrilátero $\alpha \beta \gamma \delta$ cuyos vértices corresponden a las composiciones siguientes:

α : $SO_3 = 51,3 \%$; $Al_2O_3 = 2,4 \%$; $H_2O = 46,3 \%$

β : $SO_3 = 42,5 \%$; $Al_2O_3 = 1,8 \%$; $H_2O = 55,7 \%$

γ : $SO_3 = 53,3 \%$; $Al_2O_3 = 22,7 \%$; $H_2O = 24 \%$

δ : $SO_3 = 54,4 \%$; $Al_2O_3 = 23,1 \%$; $H_2O = 22,5 \%$

- 30. 3ª.- Procedimiento, según la reivindicación

314593

24



1ª, en el que se obtiene la solución de sulfato de aluminio disolviendo en ácido sulfúrico diluido un sulfato de aluminio cristalizado, neutro ó ácido, de cualquier grado de hidratación.

5. 4ª.- Procedimiento, según la reivindicación

1ª, en el que el sulfato de aluminio de la solución se forma directamente en el medio de cristalización por ataque de productos aluminosos, mediante ácido sulfúrico, eliminación por filtración de los residuos insolubles, y eventualmente corrección de la composición por evaporación de agua y/o adición de uno o de varios constituyentes para llevarla dentro del campo definido en el punto 1.

10.

5ª.- Procedimiento, según la reivindicación

15. 1ª, en el que la cristalización es provocada por introducción de gérmenes procedentes de una operación anterior.

6ª.- Procedimiento según reivindicación

20. 1ª, caracterizado porque el sulfato de aluminio anhidro se prepara por secado en una corriente de gas caliente.

7ª.- Procedimiento según reivindicación

25. 1ª, caracterizado porque se utiliza como germen de cristalización sulfato de aluminio cristalizado $Al_2(SO_4)_3 \cdot 5,5-6 H_2O$ preparado según la reivindicación 2ª.

8ª.- Procedimiento de obtención de sul-

30. fato de aluminio cristalizado; tal y como queda descrito substancialmente en la presente Memoria e ilustrado en los dibujos adjuntos.

24 JUN 1965

314593

Esta Memoria consta de 16 hojas escritas
a máquina por una sola cara.

Madrid,

24 JUN. 1965

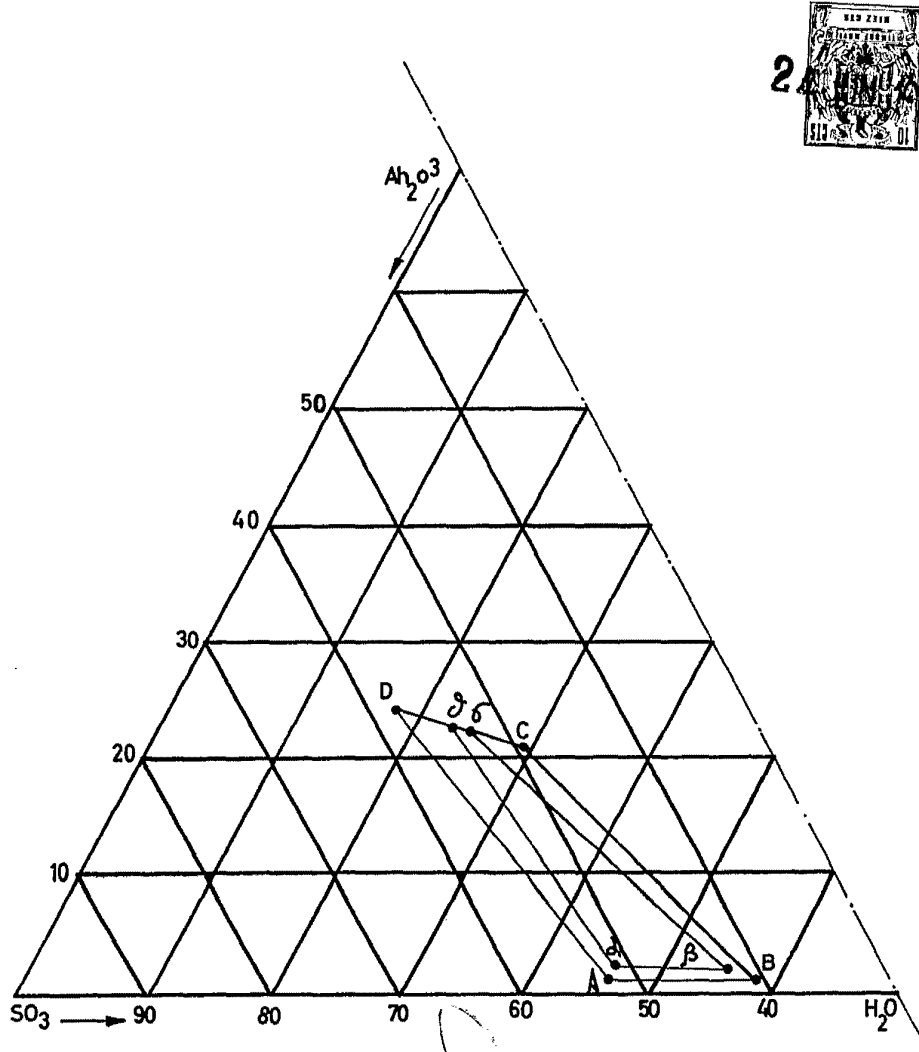
PECHINEY, Compagnie de Produits Chimiques
et Electrometallurgiques.

GOMEZ REBO Y MODEY



314593

FIG. 1



24 JUN. 1965

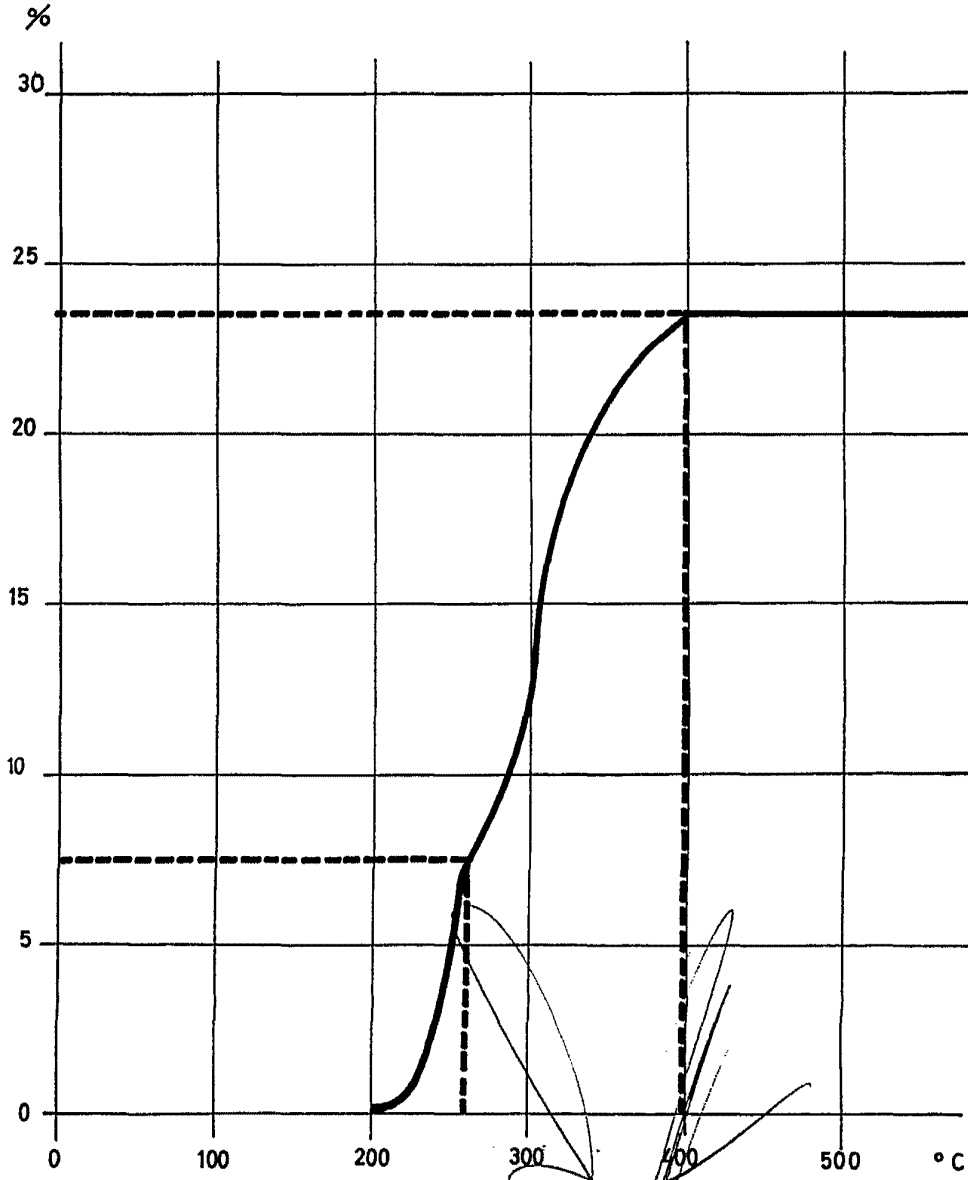
MADRID
COMPAGNIE DE PRODUITS CHIMIQUES
ET ELECTROMETALLURGIQUES.

J. GOMEZ ACEBO Y MOYA

314593



FIG.2



24 JUN 1965

MADRID.
COMPAGNIE DE PRODUITS CHIMIQUES
ET ELECTROMETALLURGIQUES.

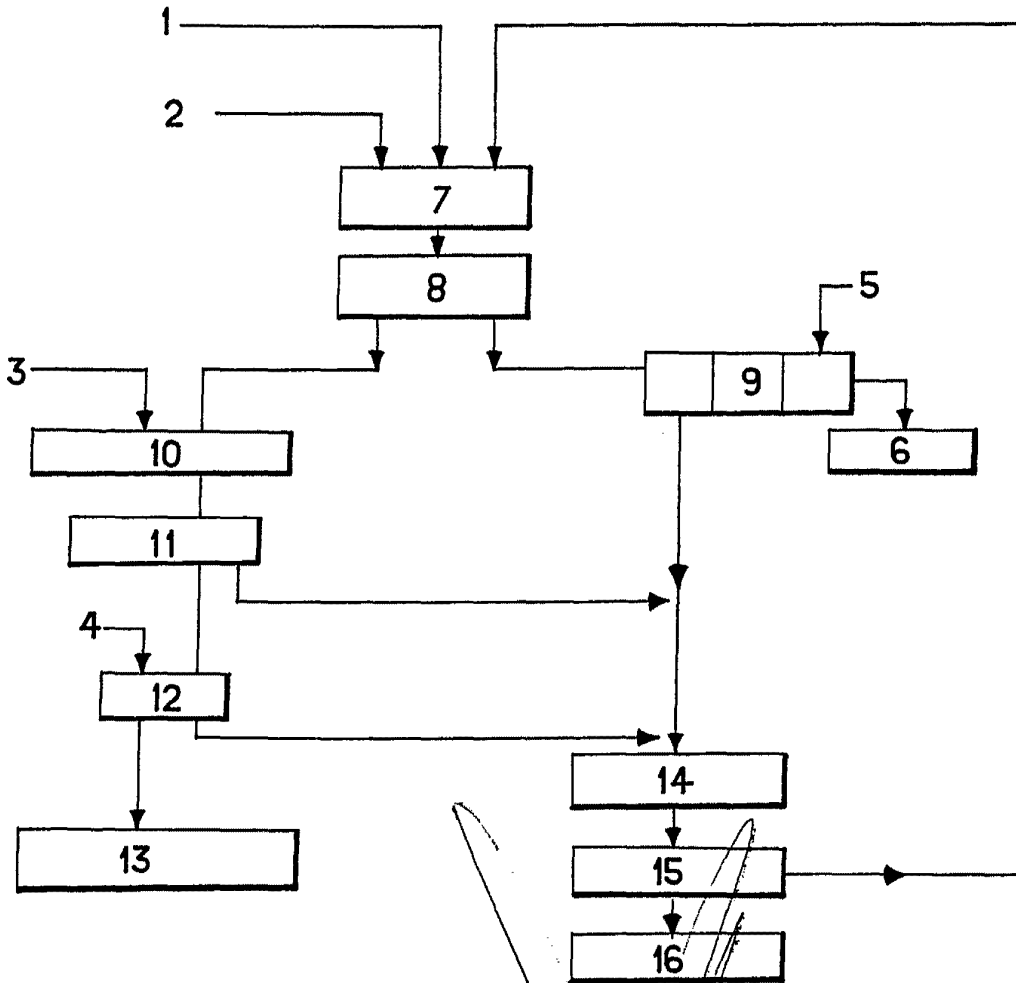
J. GOMEZ ALEJO Y MODET

314593



24 JUN 1965

FIG. 3



~~24 JUN 1965~~

MADRID
COMPAGNIE DE PRODUITS CHIMIQUES
ET ELECTROMETALLURGIQUES.

GOMEZ ACEBO Y MODER